

جامعة تكريت

كلية العلوم – قسم الكيمياء

تطبيقات فرضية هاموند في الكيمياء العضوية

Hammond's Postulate

تلميح

تُستخدم فرضية هاموند لمعرفة
تركيب فصيل معيّن لا يمكن معرفة
تركيبه الهندسي تجريبياً وذلك
بمقارنة طاقته مع فصيل معلوم
التركيب يظهر معه في نفس مسار
التفاعل بشرط ان يكون لكلا
الفصيلين نفس الطاقة....

إعداد الطالب

محمد حسن احمد – الدراسات العليا (الماجستير)

مقدمة

فرضية هاموند هي فرضية او مبدأ في الكيمياء العضوية الفيزيائية تصف البنية التركيبية للحالة الانتقالية في التفاعلات الكيميائية العضوية، والتي تنص على: *الفصائل المتتابة التي تظهر في مسار معين والتي تتشابه فيما بينها في مستوى طاقاتها فإنها يحتمل ان تتشابه في تركيبها أيضاً*. اول من اقترح هذه الفرضية هو العالم جورج هاموند George Hammond عام ١٩٥٥م.

خلال اربعينيات وخمسينيات القرن الماضي واجه الكيميائيين صعوبة في تفسير حالة عند حدوث تغييرات طفيفة في تركيب المواد المتفاعلة يمكن ان تسبب تغييرات كبيرة في سرعة التفاعل ونسب توزيع النواتج. وفي عام ١٩٥٥م اقترح الشاب البروفيسور جورج هاموند (George Hammond) من جامعة ولاية أيوا (Iowa State University) ان نظرية الحالة الانتقالية يمكن لها ان تفسر العلاقة بين الفعالية والتركيب للوسيطات او الحالات الانتقالية. اما جون لفلر (John E. Leffler) من جامعة ولاية فلوريدا فقد اقترح فكرة مماثلة لفكرة هاموند، ولكن نسخة هاموند حظيت باهتمام بالغ لأنها سهلة الفهم والتوظيف حيث كانت فرضية جون لفلر معقدة بسبب اعتمادها على معادلات رياضية صعبة لوصف حالة المعقد الوسيط. لذلك فرضية هاموند تسمى أحيانا فرضية هاموند – لفلر (Hammond-Leffler postulate) لإعطاء الفضل لكل منهما.

في تفاعل ما، إذا كانت لدينا حالة انتقالية ومركب وسطي غير مستقر يظهران بالتتابع وكان لديهما نفس مستوى الطاقة تقريباً، فإن تركيبهما الجزيئي سيكون متشابهاً. لذلك يمكن توقع التركيب الهندسي لوسطي ما من خلال مقارنة طاقته مع فصائل تتكون بنفس مساره في نفس التفاعل، فإذا تقاربت طاقته مع طاقة فصيل معلوم التركيب ظهر في نفس المسار فإنهما على الأرجح يكون لهما نفس البنية التركيبية.

مثال على ذلك، في التفاعلات الباعثة للحرارة فإن الحالة الانتقالية تكون طاقتها أقرب للمتفاعلات منها للنواتج، لذلك سيكون التركيب الهندسي للحالة الانتقالية يشبه تركيب المتفاعلات بما انه قريب في مستوى طاقته منها، ولا يمكن مقارنته مع النواتج لأن فرق الطاقة بين الحالة الانتقالية او الوسيط وبين الناتج يكون كبيراً، لذلك طبقاً لفرضية هاموند فإن الوسيط سيختلف عن الناتج في التركيب الهندسي. وب نفس الطريقة فإن الوسيطيات في التفاعلات الماصة للحرارة تكون طاقتها قريبة من قيمة طاقة النواتج لذا سيكون تركيبها الهندسي أقرب الى النواتج. يعتبر هذا النوع من المقارنات مفيد جداً لأن معظم الحالات الانتقالية لا يمكن تشخيصها تجريبياً.

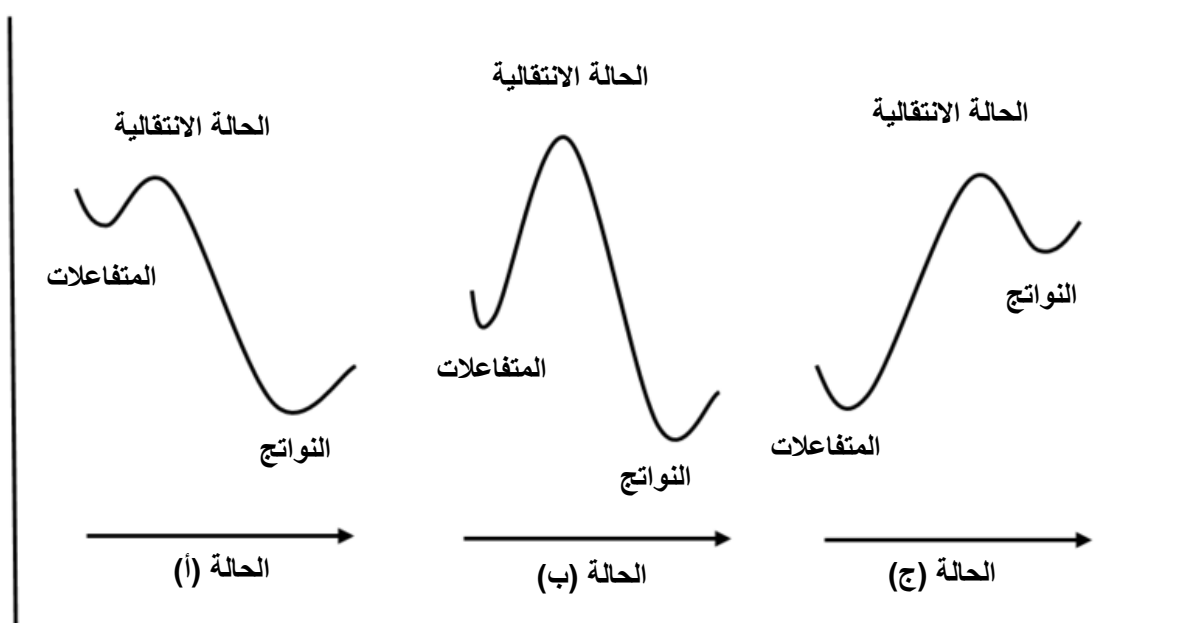
وكما اقترح هاموند في ورقته البحثية، فقد استخدم الكيميائيين فرضيته لإيجاد العلاقة بين التركيب والفعالية لعدد كبير من التفاعلات الكيميائية بضمنها تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتية والتفاعلات التي

تتضمن وسطيات ذات فعالية عالية مثل ايونات الكربونيوم والكاربانيون، ايضاً تم استخدامها في اقتراح بنية الوسطيات لتفاعلات التعويض النيوكلوفيلي ثنائية الجزيئة وتفاعلات الحذف بنوعيهما الأحادي والثنائي.

فرضية هاموند ايضاً تساعد في تفسير مبدأ بيل – ايفانز – بولاني (Bell–Evans–Polanyi principle) الذي يصف بالملاحظة التجريبية ان معدل سرعة التفاعل وبالتالي طاقة التنشيط تتأثر بإنثالبي التفاعل، حيث تفسر فرضية هاموند هذا المبدأ وكيف ان التغير في المحتوى الحراري للتفاعل يمكن ان يغير البنية التركيبية للحالة الانتقالية. بالمقابل، فإن تغيير البنية التركيبية للحالة الانتقالية سيؤدي الى تغيير طاقة التنشيط وبالتالي معدل سرعة التفاعل.

تفسير الفرضية

على نحوٍ فعال، تنص هذه الفرضية على ان تركيب الحالة الانتقالية يكون أقرب بالشكل الى التركيب المقارب له بالطاقة، يمكن توضيح هذه المسألة من خلال مخططات الطاقة الآتية:



في الحالة (أ)، حيث يكون التفاعل باعث للحرارة، فإن طاقة الحالة الانتقالية تكون قريبة من المتفاعلات وبعيدة عن النواتج، لذا سيكون تركيب الحالة الانتقالية قريب من حيث الشكل من المتفاعلات حسب فرضية هاموند. في الحالة الثانية (ب) فإن طاقة الحالة الانتقالية تقع في منتصف المسافة بين النواتج والمتفاعلات لذا سيكون تركيب الحالة الانتقالية لا يمكن التنبؤ به فقط عن طريق الطاقة، لذا سنحتاج الى مزيد من المعلومات للتنبؤ بشكل وخصائص الحالة الانتقالية أي ان المقارنة المباشرة في هذه الحالة غير مجدية. أخيراً في الحالة الثالثة أي (ج) ستكون طاقة الحالة الانتقالية مقاربة للنواتج حيث ان التفاعل هو ماص للحرارة لذا سيكون تركيب الحالة الانتقالية مقارباً في تركيبه للنواتج.

أهمية أخرى لفرضية هاموند تسمح لنا بمناقشة تركيب الحالة الانتقالية طبقاً للمتفاعلات، الوسيطيات، أو النواتج. في حال كانت الحالة الانتقالية قريبة من المتفاعلات تسمى في هذه الحالة "مبكرة" أو "early" أما إذا كانت الحالة الانتقالية قريبة في طاقتها من النواتج أو المركب الوسيط فتسمى عنئذٍ بـ "متأخرة" أو "late".

تفاعل الكلورة (Chlorination) هو مثال جيد للحالة الانتقالية "مبكرة"، الكلورة تفضل النواتج، لأن تفاعلها باعث للحرارة، مما يعني ان النواتج اقل طاقة من المتفاعلات. بالنظر الى المخطط أعلاه (الحالة (أ)) (والممثلة بالحالة الانتقالية "مبكرة")، يجب التركيز على الحالة الانتقالية والتي لا يمكن ملاحظاتها اثناء التجربة. لغرض فهم المقصود بالحالة الانتقالية "مبكرة" اقترحت فرضية هاموند رسم مخطط الطاقة وربطه بحركية التفاعل، وبما ان المتفاعلات ذات طاقة عالية، فإن الحالة الانتقالية تكون أقرب اليها من حيث التركيب الهندسي، لذا تظهر الحالة الانتقالية بوضوح بعد بدء التفاعل مباشرة.

بالمقابل، يعتبر تفاعل البرمنة (Bromination) مثلاً للحالة الانتقالية "متأخر"، البرمنة تفضل المتفاعلات لأن التفاعل ماص للحرارة مما يعني ان المتفاعلات اقل طاقة من النواتج. وبما ان الحالة الانتقالية من الصعب ملاحظتها تجريبياً، اقترحت هذه الفرضية ان الحالة الانتقالية تكون أقرب للنواتج لأنها الأعلى طاقة (الحالة (ج)) لذا يمكن ملاحظتها بوضوح قبل نهاية التفاعل.

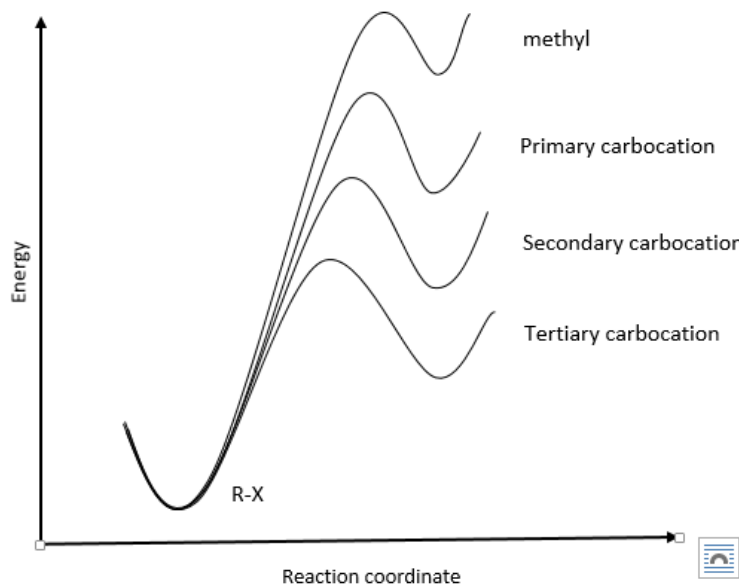
تركيب الحالة الانتقالية:

١. تفاعلات التعويض احادية الجزيئة S_N1 Reactions:

تُستخدم فرضية هاموند لفحص تركيب الحالة الانتقالية لتفاعلات التعويض أحادية الجزيئة (S_N1)، حيث الحالة الانتقالية الأولى المتكونة في هذا التفاعل ناتجة من تفكك المجموعة المغادرة نتيجة التمدوب، ان استقرارية ايون الكربونيوم المتكون من تمدوب الجزيئات (التحلل بالمذيب Solvolysis) تتبع الترتيب التالي: ثالثي < ثانوي < أولي < مثيلي.

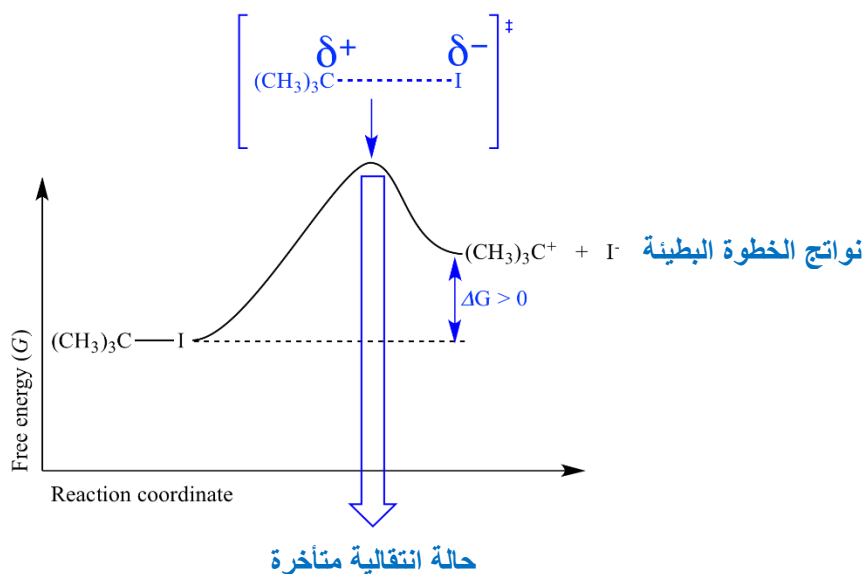
لذلك وبما ان ايون الكربونيوم الثالثي هو الأكثر استقراراً، وهو الأقرب الى المتفاعلات ($R-X$) من حيث الطاقة، لذلك من المفترض ان يكون تركيبه مشابه لهاليد الاكليل (المتفاعل). وحسب ما موضح في مخطط الطاقة ادناه، فإن الكربوكاتيون الثالثي هو أقرب في طاقته الى المتفاعلات ($R-X$) وهو اقل طاقة من بين الكاتيونات الأخرى. بالمقابل نرى ان كاتيون المثل هو الأعلى طاقة من بينهم وهو ابعد ما يكون عن المتفاعلات، لذا سيكون تركيبه بعيد تماماً عن هاليد الاكليل.

هذا اذا ما تمت المقارنة بين الكاتيون الاول والثالثي نسبة الى المتفاعلات، لكن الحقيقة هي انه حتى الكاتيون الثالثي اذا ما قورن شكله بين النواتج والمتفاعلات فإنه يشبه النواتج اكثر.



مخطط مستويات الطاقة لتفاعلات التعويض أحادية الجزيئة (S_N1)

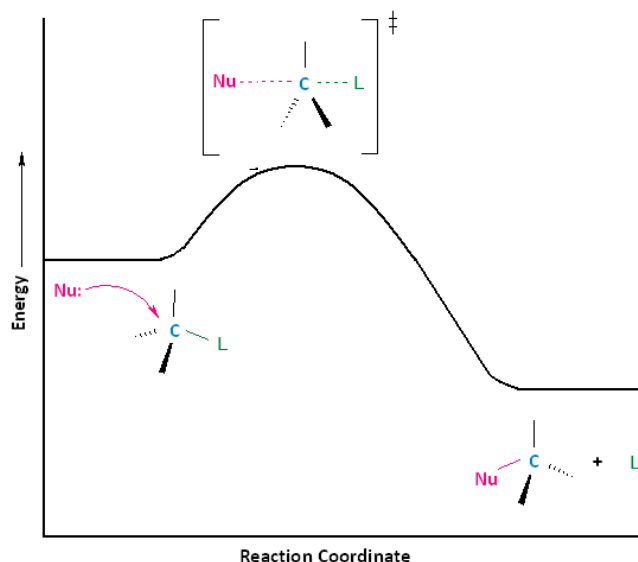
عملية تأين الرابطة بين الكربون والمجموعة المغادرة هي عملية ماصة للحرارة لأن الرابطة بين الكربون والمجموعة المغادرة سوف تنكسر وتتكون رابطة جديدة بين الكربون والنيوكليوفيل، وتتكون حالة انتقالية متأخرة، مثال على هذا هو عند تأين الرابطة بين الكربون واليود في يوديد البيوتيل الثالثي فإن الحالة الانتقالية هذه تشبه ايون الكربوكاتيون الثالثي وأيون اليوديد السالب (ناتج الخطوة البطيئة) أكثر مما تشبه يوديد البيوتيل الثالثي (المتفاعل) لأن فرق الطاقة بين الحالة الانتقالية ونواتج الخطوة البطيئة يكون قليل نسبياً. حيث ان في هذه الحالة الانتقالية فإن ذرة الكربون أصبحت تقريباً موجبة الشحنة بشكل شبه كلي (قريبة من +1) وذرة اليود أصبحت تقريباً تحمل شحنة سالبة شبه كاملة (قريبة من -1) كما ان الرابطة بين اليود والكربون تقريباً اختفت كلياً، وهذا ما يتفق تماماً مع فرضية هاموند كما موضح بالمخطط أدناه:



مخطط مستوى الطاقة لتحلل يوديد البيوتيل الثالثي مائياً

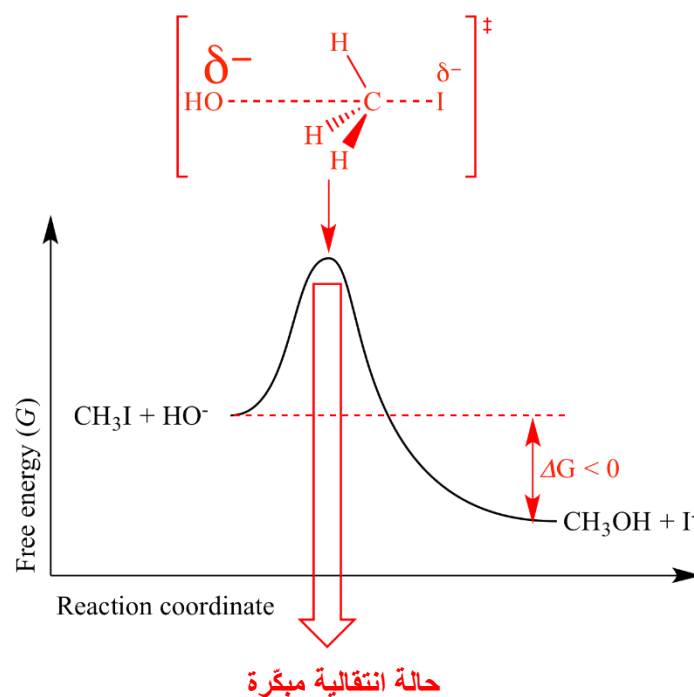
٢. تفاعلات التعويض ثنائية الجزيئة S_N2 Reactions:

تفاعلات التعويض ثنائية الجزيئة (S_N2) تتضمن تصادم جزيئين هما النيوكلوفيل والمادة الأساس في الخطوة المحددة لمعدل سرعة التفاعل، لذا يتم التفاعل بخطوة واحدة عكس تفاعل التعويض احادي الجزيئة الذي يتم بخطوتين. حيث تتكون رابطة بين النيوكلوفيل وذرة كربون المادة الأساس وبنفس الوقت تنكسر الأصرة بين ذرة كربون المادة الأساس والمجموعة المغادرة. ولتفسير حركية هذا التفاعل، يجب التركيز على الحالة الانتقالية أي يجب دراسة الخطوة البطيئة للتفاعل. الشكل ادناه يصوّر تفاعل S_N2 حيث يكون النيوكلوفيل رابطة جديدة مع الكربون بينما تنكسر رابطة هاليد - كربون في نفس الوقت. وبما ان طاقة الحالة الانتقالية تكون قريبة من المتفاعلات وبعيدة عن النواتج فإن تركيبها طبقاً لفرضية هاموند يجب ان يتشابه مع المتفاعلات.



مخطط مستوى الطاقة لتفاعلات التعويض ثنائية الجزيئة (S_N2)

العديد من تفاعلات التعويض ثنائية الجزيئة هي تفاعلات تلقائية باعثة للحرارة ($\Delta G < 0$) لذلك فإنها تمتلك حالة انتقالية مبكرة، مثال على هذا التفاعل هو التحلل المائي لـ يوديد الميثيل بوجود قاعدة قوية، حيث يكون هذا التفاعل باعث للحرارة لأن الرابطة $C - I$ استبدلت برابطة اقوى وهي رابطة $C - OH$. حيث تكون الحالة الانتقالية شبيهة بالثنائي (CH_3I , OH^-) أي المتفاعلات من حيث البنية التركيبية اكثر مما تشبه الثنائي (CH_3OH , I^-) أي النواتج، وذلك لأن في الحالة الانتقالية لو نلاحظ الشكل أدناه لهذا التفاعل نلاحظ ان مجموعة الهيدروكسيل بعيدة عن ذرة الكربون وتحمل شحنة سالبة تقريباً كلية، بينما ذرة اليود بالكاد تحمل شحنة سالبة كما ان رابقتها مع الكربون تقريباً كاملة وأبعد ما يكون عن الكسر وهذا يتفق تماماً مع فرضية هاموند..

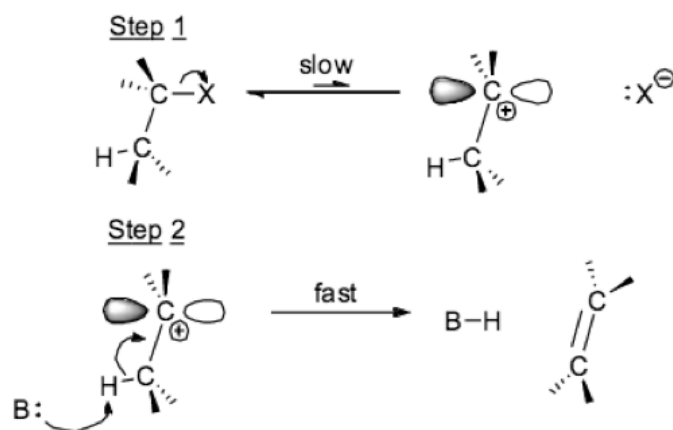


مخطط مستوى الطاقة الحرة لتفاعل التحلل المائي ليوديد الميثيل بوجود قاعدة قوية

٣. تفاعلات الحذف أحادية الجزيئة E1 Reactions:

في هذا النوع من التفاعلات، فإن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل تتضمن حذف ذرة أو مجموعة من جزيئة واحدة، أي أن معدل سرعة التفاعل تعتمد فقط على فصيل واحد (المادة الاساس). هذا التفاعل يُنجز في خطوتين، خطوة أولى بطيئة تتضمن فقدان المجموعة المغادرة على شكل ايون سالب، تعقبها خطوة سريعة وفيها يفقد الكربوكاتيون بروتون (H^+) لتكوين الناتج النهائي. أن استقرارية ايون الكربونيوم هي التي تحدد سرعة التفاعل الكلية، حيث التناسب طردي بين الاستقرارية ومعدل السرعة، وبالطبع فإن استقرارية الكربوكاتيون قد وُضحت سابقاً.

الدراسات التجريبية قد وضحت الحركية النموذجية لهذا التفاعل، حيث عند البداية فإن اثنين من الانداد (Enantiomers) أي فصيلين أحدهما صورة مرآتية للآخر واللذان يكون لهما نفس الطاقة، لكنهما يكوّنان نوعين من الوسطيات غير متكافئين بالطاقة، يُشار إليهما بـ (Diastereomers) وهي فصائل ليست صور مرآتية أحدهما بالنسبة للآخر. وحسب فرضية هاموند، فإن الأقل طاقة من هذه الوسطيات، يتكوّن أسرع.



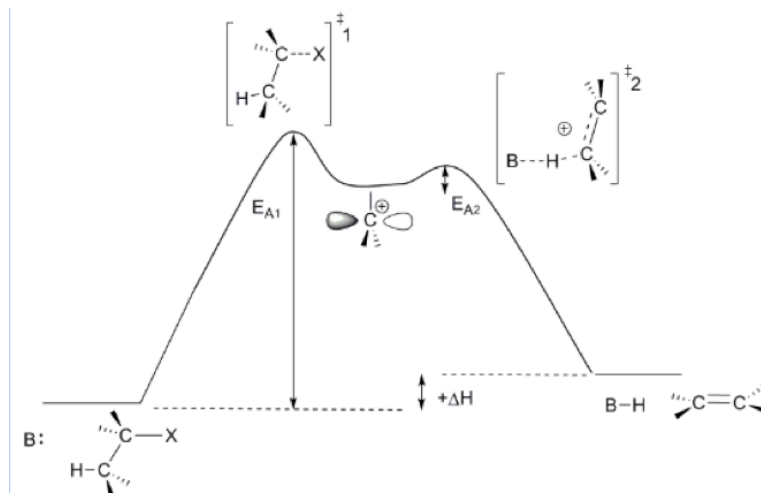
مخطط مستوى الطاقة لتفاعلات الحذف احادية الجزيئة (E1)

٤. تفاعلات الحذف ثنائية الجزيئة E2 Reactions:

تتم هذه التفاعلات في خطوة واحدة، حيث تتضمن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل تصادم جزيئتين هما القاعدة والمادة الأساس لذا يظهران كلاهما في قانون معدل سرعة التفاعل. في تفاعلات E2 فإن القاعدة تقوم بسحب بروتون قريب من المجموعة المغادرة حيث تُجبر الإلكترون الذي تركه البروتون على النزول الى الأسفل لتشكيل الرابطة الثنائية وكذلك خروج المجموعة المغادرة وكل هذا يتم في خطوة واحدة. حيث يكون التفاعل ثنائي الجزيئة ثنائي الرتبة، وإن العوامل المؤثرة على الخطوة البطيئة هي الكيمياء الفراغية للمادة الأساس، المجموعة المغادرة وقوة القاعدة.

وُضِعَتْ نظرية تفسير ميكانيكية E2 من قِبل العالم جوزيف بونيت (Joseph Bunnett) حيث اقترح ان اوطأ مسار لحاجز الطاقة بين النواتج والمتفاعلات يتم تكوينه من خلال التعديل الأمثل للزاوية بين $C_\beta - H$ و $C_\alpha - X$ والتي تتمزق خلال الحالة الانتقالية، حيث كلما ازداد مقدار الكسر لهاتين الرابطين، كلما قلَّت الطاقة وبالتالي صار التفاعل أسرع والعكس صحيح. وهذا الاستنتاج من العالم بونيت يتناقض مع فرضية هاموند. حيث افترض هاموند انه كلما كان مقدار الكسر في رابطة ما أكثر خلال الحالة الانتقالية، كلما احتاج التفاعل طاقة اعلى وبالتالي قلَّت سرعته.

على الرغم من هذا الاختلاف في بين هاموند وبونيت، فإن كلتا الفرضيتين ليستا على نقيض، لأنهما بنوا فرضياتهما على نوعين مختلفين من العمليات. حيث يركّز هاموند على خطوة التفاعل التي تنكسر او تتكون فيها الرابطين كلٌّ على حدة او بشكل مترامن. ان ميكانيكية E2 تتضمن خطوة كسر رابطة وتكوين رابطة أخرى بشكل غير مترامن.

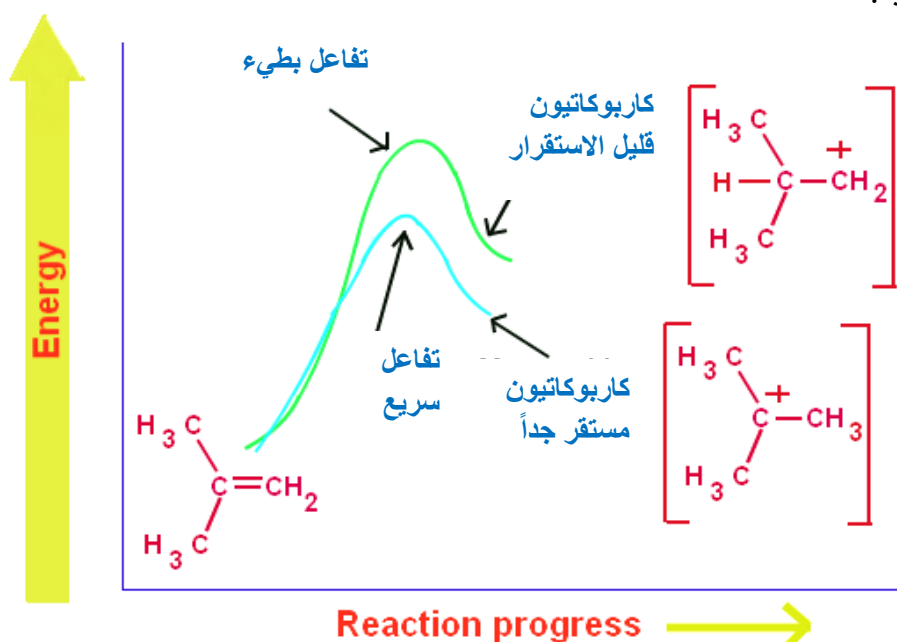


مخطط مستوى الطاقة لتفاعلات الحذف تنائييه الجزيئه (E2)

تطبيقات فرضية هاموند

نجحت هذه الفرضية نجاحاً باهراً في معرفة تركيب الحالة الانتقالية بمقارنتها مع فواصل من التفاعلات أو النواتج. هذه الفرضية مفيدة ايضاً في توضيح الميكانيكيات ومصير التفاعل. والآن لنستعرض أهم تطبيقات هذه الفرضية في مجالات الكيمياء:

1. باستخدام هذه الفرضية يمكن بسهولة معرفة العلاقة بين معدل سرعة التفاعل واستقرارية النواتج.
2. يمكن تطبيق فرضية هاموند على تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية خلال عملية تكوين الكربوكاتيون نتيجة برتنة الالكين بواسطة خطوة ماصة للحرارة. الحالة الانتقالية المتكونة بواسطة البرتنة يجب ان تتشابه مع الوسيط (الكربوكاتيون) والمجموعة المغادرة (نواتج الخطوة البطيئة). حيث ان أي عامل له القابلية على زيادة استقرارية الكربوكاتيون سيؤدي بالتالي الى استقرارية الحالة الانتقالية.



٣. الانتقائية في هلجنة الالكانات بواسطة تفاعلات الجذور الحرة يمكن تفسيرها طبقاً لفرضية هاموند:



في هذا التفاعل فإن الخطوة البطيئة هي خطوة باعثة للحرارة عندما يكون الهالوجين هو الكلور، حيث تتضمن الخطوة البطيئة انتزاع الهيدروجين بواسطة جذر الكلور. اما في حالة البرمنة (Bromination) فإن الخطوة البطيئة ماصة للحرارة، وهذا بسبب ان تركيب الحالة الانتقالية يشبه الالكان وجذر الكلور حيث الكربون في الحالة الانتقالية يحمل جذر ولكن بنسبة قليلة جداً. لذلك فإن الانتقائية الموقعية (*Regio selectivity*) ستتأثر قليلاً باستقرارية الجذر (استقرارية الجذور يتبع استقرارية ايونات الكربونيوم أي لهما نفس ترتيب الاستقرارية) أي ان الكلور سيكون اكثر فعالية – أقل انتقائية.

طاقة تنشيط تفاعل الكلورة اقل مما في البرمنة، لذلك فإن الحالة الانتقالية للكلورة ستظهر تشابه مع المتفاعلات (حالة انتقالية مبكرة)، اما في حالة البروم فإن الخطوة البطيئة والتي تتضمن انتزاع جذر الهيدروجين من الالكان هي خطوة ماصة للحرارة، لذا فإن الحالة الانتقالية ستشبه جذر الالكيل وبروميد الهيدروجين، وسيكون الجذر على ذرة الكربون في الحالة الانتقالية مركز وكبير. وبالمقارنة مع الكلورة فإن تفاعل البرمنة سيكون بطيء وذو طاقة تنشيط عالية وبالتالي سيكون اكثر انتقائية.

٤. تستخدم فرضية هاموند في تفسير حركية تفاعلات التعويض النيوكليوفيلي أحادية الجزيئة (S_N1) لهاليدات الالكيل، وبما ان الكربوكاتيون الثلاثي اكثر استقراراً من الثانوي والاولي، لذلك سيكون مشابه للحالة الانتقالية الأولى للخطوة البطيئة.

1. Fox and Whiteshell, Marye Anne and James K. (2004). *Organic Chemistry*. Sudbury, Massachusetts: Jones and Bartlett Publishers. pp. 355–357. ISBN 0-7637-2197-2.
2. Hammond, G. S. (1955). "A Correlation of Reaction Rates". *J. Am. Chem. Soc.* **77**: 334–338. doi:10.1021/ja01607a027.
Solomons, T.W. Graham & Fryhle, Craig B. (2004). *Organic Chemistry* (8th ed.). John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-41799-8.
Loudon, G. Marc. "Organic Chemistry" 4th ed. 2005.
3. Carey, Francis A.; Sundberg, Richard (2007). *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*. Norwell: Springer.
4. Anslyn, Eric V.; Dougherty, Dennis A. (2006). *Modern Physical Organic Chemistry*. Sausalito, CA: University Science.
5. McMurry, John (1992). *Organic Chemistry*. Pacific Grove, CA: Brooks/Cole. pp. 246–248.
6. Carey, F.A.; Sundberg, R.J. (1990). *Advanced Organic Chemistry.-Part A: Structure and Mechanism*. New York, NY: Plenum.
7. Jump up to:^{a b} Yarnell, Amanda (2003). "Hammond Postulate: 1955 paper used transition-state theory to explain structure-reactivity relationships". *Chemical & Engineering News*. **81** (20): 42. doi:10.1021/cen-v081n020.p042.
8. Leffler, J. E. (1953). "Parameters for the Description of Transition States". *Science*. **117**: 340–341. Bibcode:1953Sci...117..340L. doi:10.1126/science.117.3039.340.
9. Meany, J.E. (1 February 2001). "Application of Hammond's postulate". *Journal of Chemical Education*. **01**. **2** (78): 204. Bibcode:2001JChEd..78..204M. doi:10.1021/ed078p204.
10. Fox, Marye Anne; Whitesell, James K. (2004). *Organic Chemistry Third Edition*. Sudbury, MA: Jones and Barlett Publishers. p. 356.
11. Sorrell, Thomas N. (2005). *Organic Chemistry Third Edition*. Sausalito, CA: University Science Books. pp. 370–371.
12. Anslyn, Eric V.; Brown, William H.; Foote, Christopher S.; Iverson, Brent L. (2009). *Organic Chemistry Fifth Edition*. Belmont, CA: Brooks/Cole Cengage Learning. p. 333.
13. Curtis, Rachael (October 2, 2013). "Kinetics of Nucleophilic Substitution Reactions". Chemwiki. UCDavis. Retrieved November 21, 2015.
14. Justik, Michael W. "Review of SN1, SN2, E1, and E2" (PDF).
15. Rajendran, Kamalraj V.; Nikitin, Kirill V.; Gilheany, Declan G. (2015-07-17). "Hammond Postulate Mirroring Enables Enantiomeric Enrichment of Phosphorus Compounds via Two Thermodynamically Interconnected Sequential Stereoselective Processes". *Journal of the American Chemical Society*. **137** (29): 9375–9381. doi:10.1021/jacs.5b04415. PMID 26186272.
16. Jump up to:^{a b c} Bunnett, Joseph (1962). *Survey of Progress in Chemistry*. New York: Academic. pp. 70–72.
17. <https://chemistry.tutorvista.com/organic-chemistry/hammond-postulate.html>